функциям ψ_{F_k} оператора $\hat{F}$, и взять квадрат модуля соответствующей амплитуды разложения c_k. По формуле (19,2)

$$c_k(t) = \int \psi_n(x,\ t)\,\psi^*_{F_k}(x)\,dV = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \int \psi_n(x)\,\psi^*_{F_k}(x)\,dV.$$

Соответствующая вероятность $W(F_k, t)$ равна

$$W(F_k,\ t) = |\,c_k(t)\,|^2 = \left|\int \psi_n(x)\,\psi^*_{F_k}(x)\,dV\right|^2 = W(F_k,\ 0). \quad (28,4)$$

Произвольное решение уравнения Шредингера $\psi(x, t)$ может быть разложено по волновым функциям (28, 2). Функция $\psi(x, t)$ при этом описывает состояние, в котором энергия системы не имеет определенного значения.

§ 29. Интегральная форма уравнения Шредингера

Оказывается, что дифференциальному уравнению Шредингера можно сопоставить интегральное уравнение. В ряде случаев последняя форма имеет ряд преимуществ как с принципиальной стороны, так и с точки зрения чисто расчетных удобств. Принципиальное достоинство интегрального представления уравнений квантовой механики тесно связано с развитием идей Фейнмана[1]) и с квантовой теорией поля (см. гл. XIV).

В § 58 мы подробно остановимся на достоинствах приближенных методов решения уравнения Шредингера в интегральной форме.

Рассмотрим одну частицу с гамильтонианом $\hat{H}$, зависящим, вообще говоря, от времени. Пусть в начальный момент времени задана волновая функция

$$\psi_0 = \psi(\boldsymbol{r}_1,\ t_1). \quad (29,1)$$

Волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (29,2)$$

Волновая функция частицы, удовлетворяющая уравнению (29,2) при граничном условии (29,1) в момент времени $t_2 > t_1$, может быть представлена в виде

$$\psi(\boldsymbol{r}_2,\ t_2) = \int K(\boldsymbol{r}_2,\ t_2;\ \boldsymbol{r}_1,\ t_1)\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\ t_1)\,d\boldsymbol{r}_1. \quad (29,3)$$

Функция $K(\boldsymbol{r}_2, t_2; \boldsymbol{r}_1, t_1)$ является функцией Грина уравнения (29,2) (ср. § 19). Формула (29,3) допускает наглядную

---

[1]) См. Р. Фейнман, А. Хитс, Квантовая механика и интегралы по траекториям, «Мир», 1968.

интерпретацию: функция Грина представляет амплитуду перехода частицы из начального состояния с волновой функцией $\psi(\boldsymbol{r}_1, t_1)$ в состояние с волновой функцией $\psi(\boldsymbol{r}_2, t_2)$, где $t_2 > t_1$.

Поскольку формула (29, 3) определяет волновую функцию только при $t_2 > t_1$, функцию Грина можно доопределить требованием

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1) = 0 \quad \text{при} \quad t_2 < t_1.$$

Для того чтобы соотношение (29, 3) было эквивалентно (29, 2) и (29, 1), функция Грина должна удовлетворять уравнению

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}(\boldsymbol{r}_2, t_2)\right] K(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1) = i\hbar\delta(t_2 - t_1)\,\rho(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1). \qquad (29,4)$$

Действительно, при $t_2 > t_1$ функция Грина удовлетворяет уравнению

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}(\boldsymbol{r}_2, t_2)\right] K(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1) = 0. \qquad (29,5)$$

Действуя на обе части (29,3) оператором $\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}\right)$ при $t_2 > t_1$ и учитывая уравнение (29,5), приходим к тождеству. В том, что определенная уравнением (29,4) функция Грина удовлетворяет начальному условию (29,1) при $t_2 = t_1$, легко убедиться, если проинтегрировать (29,4) по бесконечно малому интервалу $2\Delta t \to 0$ около момента t_1.

Тогда имеем

$$\int\limits_{t_1-\Delta t}^{t_1+\Delta t} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}(\boldsymbol{r}_2, t_2)\right) K(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1)\, dt_2 =$$

$$= i\hbar\delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1) \int\limits_{t_1-\Delta t}^{t_1+\Delta t} \delta(t_2 - t_1)\, dt_2 = i\hbar\delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1).$$

Имеем, очевидно,

$$\lim_{\Delta t \to 0} \int\limits_{t_1-\Delta t}^{t_1+\Delta} \hat{H}(\boldsymbol{r}_2, t_2)\, K(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1)\, dt_2 = 0,$$

$$\lim_{\Delta t \to 0} \int\limits_{t_1-\Delta t}^{t_1+\Delta t} i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} K(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1)\, dt_2 = i\hbar K(\boldsymbol{r}_2, t_1;\ r_1, t_1),$$

откуда

$$K(\boldsymbol{r}_2, t_1;\ \boldsymbol{r}_1, t_1) = \delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1). \qquad (29,6)$$

Таким образом, если функция Грина удовлетворяет уравнению (29,4), то (29,3) представляет собой решение уравнения Шредингера с соответствующим начальным условием (задача Коши).

Иными словами, если известна амплитуда перехода, то тем самым известна и волновая функция. С другой стороны, амплитуда перехода обладает некоторыми важными особенностями, делающими ее в ряде отношений более удобной (хотя и столь же полной характеристикой системы), чем волновая функция.

Рассмотрим сначала случай, когда гамильтониан $\hat{H}_0$ системы не зависит от времени явно. Тогда можно найти общую связь между волновыми функциями стационарных состояний $\psi_n(\boldsymbol{r}, t)$ и уровнями энергии системы и амплитудой перехода. Последнюю для системы с гамильтонианом $\hat{H}_0$ мы будем обозначать как K_0. Амплитуда должна удовлетворять уравнению

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_2)\right) K_0(2,\ 1) = i\hbar\delta(t_2 - t_1)\,\delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1). \tag{29,7}$$

Если $\hat{H}_0$ не зависит от времени явно, то волновую функцию, удовлетворяющую уравнению (29, 2), можно представить в виде

$$\psi_n(\boldsymbol{r},\ t) = u_n(\boldsymbol{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},$$

где ψ_n образует полный набор ортонормированных функций. В силу последнего свойства ψ_n всегда можно написать разложение

$$K_0(2,\ 1) \equiv K_0(\boldsymbol{r}_2,\ t_2;\ \boldsymbol{r}_1,\ t_1) = \sum c_n(\boldsymbol{r}_1,\ t_1)\,\psi_n(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\,\theta(t_2 - t_1), \tag{29,8}$$

где $\theta(t_2 - t_1)$ — ступенчатая функция

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \tag{29,9}$$

С помощью θ-функции учтено поведение K_0 при $t_2 < t_1$. Подставляя разложение (29,8) в (29,4), находим

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_2)\right]\sum c_n(\boldsymbol{r}_1,\ t_1)\,\psi_n(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\,\theta(t_2 - t_1) =$$
$$= i\hbar\sum c_n\psi_n\frac{d\theta(t_2 - t_1)}{dt_2} + \sum c_n\theta(t_2 - t_1)\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_2)\right]\psi_n =$$
$$= i\hbar\sum c_n\psi_n\delta(t_2 - t_1).$$

С другой стороны,

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_2)\right]\sum c_n\psi_n\theta(t_2 - t_1) = i\hbar\delta(t_2 - t_1)\,\delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1),$$

откуда

$$\sum c_n\psi_n = \delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1).$$

Но для ψ_n имеет место условие полноты (см. (19,4))

$$\sum \psi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_n(\boldsymbol{r}_2) = \delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1).$$

Поэтому для коэффициентов c_n находим

$$c_n = \psi_n^*$$

и окончательно получаем

$$K_0(2,\ 1) \equiv K_0(\boldsymbol{r}_2,\ t_2;\ \boldsymbol{r}_1,\ t_1) = \\ = \theta(t_2 - t_1) \sum_n u_n(\boldsymbol{r}_2)\, u_n^*(\boldsymbol{r}_1) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n (t_2 - t_1)\right]. \quad (29,10)$$

Суммирование переходит в интегрирование в случае непрерывного спектра. В виде примера получим явное выражение для функции Грина свободной частицы. В этом случае

$$\psi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\boldsymbol{p}\boldsymbol{r}) \exp\left[-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}\right],$$

так что

$$K_0(\boldsymbol{r}_2,\ t_2;\ \boldsymbol{r}_1,\ t_1) = \\ = \theta(t_2 - t_1) \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp[-i\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)] \exp\left[-\frac{ip^2 (t_2 - t_1)}{2m\hbar}\right] d\boldsymbol{p} = \\ = \frac{\theta(t_2 - t_1)}{[2\pi i\hbar (t_2 - t_1)/m]^{3/2}} \exp\left[\frac{im\hbar (\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)^2}{2(t_2 - t_1)}\right].$$

Амплитуда перехода $K_0(\boldsymbol{r}_2, t_2;\ \boldsymbol{r}_1, t_1)$ или в более краткой записи K_0 (2,1) обладает следующими важными свойствами:

1. Амплитуда перехода зависит только от разности $t_2 - t_1$, как это видно из формулы (29, 10),

$$K_0(\boldsymbol{r}_2,\ t_2;\ \boldsymbol{r}_1,\ t_1) = K_0(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_1,\ t_2 - t_1);$$

2. Исходя из первого свойства амплитуду перехода $K_0(\boldsymbol{r}_3, t_3;\ \boldsymbol{r}_1,\ t_1) = K_0(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_1,\ t_3 - t_1)$ можно представить в виде

$$K_0(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_1,\ t_3 - t_1) = \int K_0(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_2,\ t_3 - t_2) K_0(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_1,\ t_2 - t_1)\, d\boldsymbol{r}_2. \quad (29,11)$$

Это означает, что переход можно рассматривать как совокупность последовательных переходов $(1 \to 2)$, $(2 \to 3)$ по всевозможным положениям 2.

Формула (29,11) выражает принцип суперпозиции. Доказательство ее элементарно:

$$\psi(\boldsymbol{r}_3,\ t_3) = \int K_0(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_2,\ t_3 - t_2)\, \psi(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\, d\boldsymbol{r}_2 = \\ = \int\int K_0(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_2,\ t_3 - t_2) K_0(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_1,\ t_2 - t_1)\, \psi(\boldsymbol{r}_1,\ t_1)\, d\boldsymbol{r}_2\, d\boldsymbol{r}_1.$$

Но

$$\psi(\boldsymbol{r}_3,\ t_3) = \int K_0(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_1,\ t_3 - t_1)\, \psi(\boldsymbol{r}_1,\ t_1)\, d\boldsymbol{r}_1.$$

Сравнение этих формул сразу дает (29,11).

3. Фурье-компонента амплитуды перехода K_0 определяет спектр собственных значений энергии системы. Действительно, найдем фурье-компоненту функции $K_0(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, t_2 - t_1)$:

$$K_0(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \omega) = \int K_0(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, t_2 - t_1) \exp[i\omega(t_2 - t_1)]\, d(t_2 - t_1) =$$

$$= \sum u_n(\boldsymbol{r}_2) u_n^*(\boldsymbol{r}_1) \int \exp[-i/\hbar E_n(t_2 - t_1)] \exp[i\omega(t_2 - t_1)] \times$$

$$\times\, \theta(t_2 - t_1)\, d(t_2 - t_1) = \sum u_n(\boldsymbol{r}_2) u_n^*(\boldsymbol{r}_1) I,$$

где обозначено:

$$I = \int \theta(t_2 - t_1) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n(t_2 - t_1)\right] \exp[i\omega(t_2 - t_1)]\, d(t_2 - t_1);$$

θ-функция может быть представлена в виде контурного интеграла

$$\theta(x) = \lim_{\gamma \to 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\alpha x}}{\alpha - i\gamma}\, d\alpha. \qquad (29,12)$$

При этом для I находим

$$I = \lim_{\gamma \to 0} \frac{1}{2\pi i} \int \frac{d\alpha}{\alpha - i\gamma} \int \exp[-i(\omega_n - \omega - \alpha)\tau]\, d\tau =$$

$$= \lim_{\gamma \to 0} \frac{1}{i} \int \frac{d\alpha}{\alpha - i\gamma} \delta(\omega_n - \omega - \alpha) = \lim_{\gamma \to 0} \frac{i}{\omega - \omega_n - i\gamma}. \qquad (29,13)$$

Отсюда для $K_0(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \omega)$ получаем

$$K_0(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \omega) = \lim_{\gamma \to 0} \sum u_n^*(\boldsymbol{r}_1) u_n(\boldsymbol{r}_2) \frac{1}{\omega - \frac{E_n}{\hbar} - i\gamma}. \qquad (29,14)$$

Мы видим, что собственным значениям энергии E_n отвечают полюса фурье-компоненты амплитуды перехода $\omega = E_n/\hbar$.

Таким образом, зная амплитуду перехода K_0, можно непосредственно найти спектр энергий E_n.

Вернемся к общему случаю оператора Гамильтона, зависящего от времени. Обычно его можно представить в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\boldsymbol{r}) + U(\boldsymbol{r}, t),$$

где $\hat{H}_0$ не зависит от времени. Часто $U(\boldsymbol{r}, t)$ представляет переменное внешнее поле, действующее на частицу. В этом случае функция Грина K удовлетворяет уравнению

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0 - U\right) K(2, 1) = i\hbar\, \delta(t_2 - t_1)\, \delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1) \qquad (29,15)$$

и обращается в нуль при $t_2 < t_1$;

$$K(2, 1) = 0 \quad \text{при } t_2 < t_1. \tag{29,16}$$

Дифференциальному уравнению (29,15) для функции Грина можно сопоставить интегральное уравнение

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \frac{i}{\hbar}\int K_0(2, 3)\, U(3)\, K(3, 1)\, d^4x_3, \tag{29,17}$$

где $d^4x = dx\, dy\, dz\, dt$.

В интегральном уравнении $K_0(2, 1)$ считается известной функцией, а $K_0(2, 3)\, U(3)$ является его ядром. В этом легко убедиться, действуя на уравнение (29,17) оператором $\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_2)\right]$. Тогда получаем, учитывая (29, 7),

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}_0(\boldsymbol{r}_2)\right] K(2, 1) = i\hbar\delta(t_2 - t_1)\,\delta(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1) + U(2)\, K(2, 1).$$

Таким образом, мы снова приходим к уравнению (29,15).

Начальное условие (29,16) содержится в (29,17), поскольку

$$K_0(2, 1) = 0 \quad \text{при } t_2 < t_1.$$

Интегральная форма уравнения для амплитуды перехода (29,7) особенно удобна потому, что она позволяет получить $K(2, 1)$ в виде ряда последовательных приближений (см. § 58).

§ 30. Собственные значения и собственные функции операторов момента и квадрата момента

Построим теперь операторы, которые будут играть важную роль в дальнейшем изложении, — операторы проекций момента количества движения и квадрата момента количества движения. Заменяя по общему правилу в классическом определении момента количества движения механические величины квантовомеханическими операторами, находим:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \\ \hat{l}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{l}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \end{aligned} \tag{30,1}$$

Совокупность операторов $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ и $\hat{l}_z$ мы будем называть оператором момента количества движения $\hat{l}$. Последняя величина обладает всеми свойствами момента количества движения.